



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 30 415 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 09 J 167/04
// B65B 51/02, G09F
3/10

⑲ Aktenzeichen: P 44 30 415.3
⑳ Anmeldetag: 26. 8. 94
㉔ Offenlegungstag: 14. 3. 96

DE 44 30 415 A 1

⑦1 Anmelder:
Buna GmbH, 06258 Schkopau, DE

⑦2 Erfinder:
Voigt, Hans Dieter, Dr., 06130 Halle, DE; Metzner,
Klaus, Dr., 06124 Halle, DE; Schülert, Helmut, 06124
Halle, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Permanenter Haftkleber

⑤7 Als wasserfester, lösungsmittelfreier und unter natürlichen Bedingungen verrottbarer Kleber mit permanenten Hafteigenschaften wird eine Polybutterhydroxysäure mit einer mittleren Molmasse von 1000 bis 10000 und einem Gehalt an zyklischer Polyhydroxybuttersäure von 10 bis 60% verwendet.

DE 44 30 415 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 96 508 091/22

4/28

AL

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Polymerstoffes als Klebemittel, insbesondere als permanenten Haftkleber.

In der Regel basieren Haftklebstoffe auf Lösungen von hochmolekularen, kautschukartigen Polymeren in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, wobei die Viskosität und die Scherfestigkeit (insbesondere bei niedriger Schergeschwindigkeit) mit steigendem Molekulargewicht des Polymeren zunehmen. Andererseits liefern hochmolekulare Polymere eine hochviskose Lösung, welche eine ungenügende Handhabbarkeit aufweist.

So wird nach DD 2 30 002 A1 ein Haftkleber beschrieben, welcher auf der Basis von niedermolekularem flüssigen Poly(α-methylstyren), niedermolekularem flüssigen Polybutadien, Ethylvinylacetat-Copolymerem und einem klebrigmachendem Harz hergestellt wird, wobei der Haftkleber zwischen 70 und 85% eines organischen Lösungsmittels enthält. Nach DE-OS 30 18 133 wird ein abziehbarer Klebstoff hergestellt, der aus in organischen Lösungsmitteln gelösten Polyacrylsäureestern und Polyisocyanaten besteht.

Der Nachteil solcher Haftklebstoffe besteht im Ausdunsten der enthaltenen Lösungsmittel bei Gebrauch der Klebstoffe, insbesondere bei einem permanent verwendbarem Haftklebstoff.

Für den Einsatz von Polymeren als Klebemittel sind bereits zahlreiche Homo-, Co- oder Terpolymere sowie deren Abmischungen mit natürlich vorkommenden Harzen und Weichmachern vorgeschlagen worden. Dabei müssen Klebstoffe, welche auf Trägerfolien mit einem hohen Weichmachergehalt eingesetzt werden, selbst mit einem Weichmacher ausgerüstet sein. So wird ein Äthylen-Vinylester-Pfropfpolymer und seine Verwendung als Haftkleber beschrieben (DE-AS 22 53 245), welcher auch auf weichgemachten Kunststoffoberflächen (insbesondere Kunststoffolien) aufgetragen werden kann. Der im Haftkleber enthaltene Weichmacheranteil verhindert ein Einwandern des Weichmachers aus der Kunststoffoberfläche in den Kleber.

Ein Haftkleber auf Basis eines Copolymeren aus Äthylen- und Vinylacetateinheiten sowie aufgepfropften Monomereinheiten aus Vinylestern von Carbonsäuren und gesättigten, copolymerisierbaren Monomereinheiten wird in der DE-OS 29 03 687 vorgeschlagen. Diesem Polymeren sind zwischen 15 und 40 Gew.-% eines Weichmachers zugesetzt, z. B. aus tertiären Phosphorsäureestern mit substituierten Alkylgruppen.

Es hat in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, auch wasserlösliche Haftkleber herzustellen. Nach DE-OS 33 18 600 ist ein solcher auf der Basis von Copolymeren aus Acrylsäure mit Furmarsäure-di-(alkoxyalkyl)-ester und Vinylester hergestellt, durch einen wasserlöslichen Weichmacher klebrig eingestellt und durch β-Strahlen aushärtbar.

Solchen Haftklebstoffen auf Polymerbasis ist gemeinsam nachteilig, daß insbesondere bei ihrer Verwendung auf ökologisch vollständig abbaubaren Trägerstoffen dieser Klebstoff nicht in seine natürlichen Ausgangsstoffe zurückgeführt werden kann. Bei einem Rotteprozeß von verrottbarem Trägermaterial verbleiben die Klebstoffe als Schadstoffe im Boden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen wasserfesten Haftkleber zu entwickeln, welcher lösungsmittelfrei und natürlich verrottbar ist sowie im Zusammenhang mit Nahrungsmitteln verarbeitet oder zum Einsatz gebracht werden kann. Die Aufgabe wird durch den im

Anspruch 1 dargestellten Polymerstoff gelöst.

Polyhydroxybuttersäure wird nach bekannten Verfahren mit dem Ziel hergestellt, einen festen Konstruktionswerkstoff für die unterschiedlichsten Anwendungsfälle zu erhalten. Hierbei werden Molekulargewichte zwischen 25000 und 1,5 Millionen eingesetzt.

Überraschenderweise hat sich bei der Herstellung von Polyhydroxybuttersäure durch Polymerisation gezeigt, daß bei der Erreichung einer mittleren relativen Molmasse zwischen 1500 und 10000 und einem Gehalt an cyclischen Polymeren von 10% bis 60% das Polymer in einer hochviskosen Konsistenz vorliegt, die ein leichtes und gleichmäßiges Auftragen dieser Masse auf einen Trägerstoff ermöglicht und die gebildete offene Oberfläche des Polyhydroxybuttersäure-Films eine hohe Klebrigkeit aufweist.

Die gegenüber der Trägermaterialoberfläche hohen Adhäsionskräfte reichen aus, um auf solchen Flächen wie Pappe, Papier, Polyethylen oder anderen Kunststoffen auch nach wiederholten Klebungen eine ausreichende Haftwirkung zu erreichen.

Andererseits sind innerhalb des Polyhydroxybuttersäure-Filmes die Kohäsionskräfte genügend niedrig für ein problemloses Abtrennen des Klebefilms. Auf solche Oberflächen läßt sich die Polyhydroxybuttersäure niedrigen Molekulargewichtes rattermarkenfrei flächig auftragen, so daß auch eine großflächige Beschichtung möglich ist.

Aufgrund seiner Struktur ist die Polyhydroxybuttersäure ein humanverträglicher Polymerstoff, der gegenüber einem Gebrauch im Zusammenhang mit Nahrungsmitteln zu keinen Einschränkungen führt. Durch die geringe Wasserdampfdurchlässigkeit und seine Resistenz gegenüber Wasser ist der Haftkleber besonders für Verpackungsaufgaben in der Lebensmittelindustrie geeignet.

Werden solche Haftkleber aus Polyhydroxybuttersäure zum permanenten Verschließen von kompostierbaren oder in der natürlichen Umgebung abbaubaren Behältnissen oder Verpackungen verwendet, so wird auch der Kleber in einer angemessenen Zeit umweltschonend entsorgt, da Polyhydroxybuttersäure durch natürliche biologische Prozesse zersetzt wird.

Für die Verarbeitung der niedermolekularen Polyhydroxybuttersäure als streichfähiger Haftkleber ist kein Zusatz von Lösungsmitteln erforderlich, so daß sich dadurch der Anwendungsbereich besonders auf den medizinischen Bereich und den bereits genannten Nahrungsmittelsektor konzentriert.

Die Verwendung der niedermolekularen Polyhydroxybuttersäure soll an einigen Beispielen näher erläutert werden.

1. Klebebänder aus Polyethylen zum Verschluß von Nahrungsmittelbeuteln zur Verhinderung eines Feuchtigkeitsverlustes

Auf einer Polyethylen-Folie der Dicke 30 bis 60 µm wird unter Verwendung üblicher Auftragsaggregate, wie Reverse-Gravure-Auftragswerk, eine Mischung aus 35 Gewichtsteilen einer Polyhydroxybuttersäure mit einer relativen Molmasse von 1000 bis 1200 und 65 Gewichtsteilen einer Polyhydroxyobuttersäure mit einer relativen Molmasse von 6000 bis 8000 aufgetragen. Das Auftragsgewicht der Mischung beträgt 30 g/m². Die gemessene Scherfestigkeit bei 1 kp Belastung pro 5 cm² verklebter Fläche liegt bei Raumtemperatur > 24 h.

2. Haftkleber für Papieretiketten

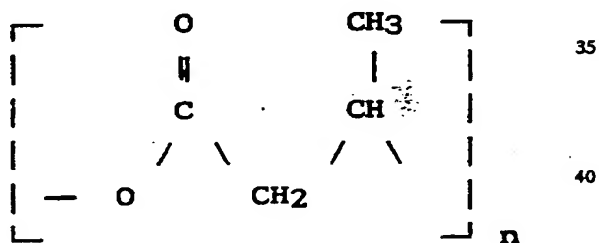
Auf das bahnförmige Silikonpapier erfolgt mittels Düsenbeschichtung ein Auftrag von 20 g/m² Haftkleber bestehend aus einer Mischung von 40 Gewichtsteilen Polyhydroxybuttersäure mit einer relativen Molmasse von 1000 bis 1500 und 60 Gewichtsteilen Polyhydroxybuttersäure mit einer relativen Molmasse von 8000 bis 10000. Anschließend erfolgt eine Kaschierung des Etikettensubstrates. Die Schälfestigkeit nach der FINAT-Methode, auf einer Glasunterlage nach 24 h gemessen, beträgt 8 N/2 mm.

3. Haftkleber für den medizinischen Bereich (z. B. Vliespflaster)

Auf das Trägerpapier (Siliconpapier) erfolgt ein Rakelauftrag von 60 g/m² des erfindungsgemäßen Haftklebers, bestehend aus einer Mischung von 70 Gewichtsteilen Polyhydroxybuttersäure mit einer relativen Molmasse von 1000 bis 1200 und 30 Gewichtsteilen Polyhydroxybuttersäure mit einer mittleren Molmasse von 8000 bis 10000. Anschließend erfolgt der Auftrag des Trägervlieses (Reversbeschichtung). Die Schälfestigkeit nach der FINAT-Methode, nach 24 h gemessen, beträgt 5 N/25 mm.

Patentanspruch

Verwendung von Polyhydroxybuttersäure der Formel



mit n von 6 bis 150,
einer mittleren relativen Molmasse 1000–10000
und mit einem Gehalt an cyclischer Polyhydroxybuttersäure von 10–60% als permanenter Haftkleber.

- Leerseite -